

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-154254

(43)Date of publication of application : 06.06.2000

(51)Int.Cl. C08G 77/46
C08L 83/04
C08L 83/12
H01M 10/40

(21)Application number : 10-331521

(71)Applicant : MITSUBISHI PAPER MILLS LTD
NIPPON UNICAR CO LTD

(22)Date of filing : 20.11.1998

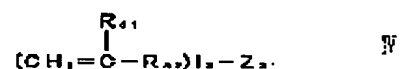
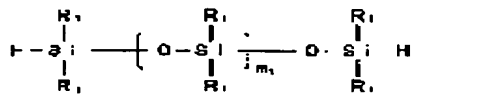
(72)Inventor : TAKAOKA KAZUCHIYO
IKEGAMI KOSHIRO
HYODO KENJI
HINO KENICHI
KANO NAOKI
ANDO EIJI

(54) GEL ELECTROLYTE FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a gel electrolyte having an improved electric conductivity by alternately copolymerizing a polysiloxane compound having SiH bond at both molecular terminals and polyalkylene oxide compound.

SOLUTION: A polysiloxane compound compound of formula I and a polyalkylene side compound of formula II are used. When a crosslinked structure is desired, compounds of formula I, II, and III are used or a polysiloxane having at least three SiH groups and compounds of formula II, III, and IV are used. In the formulas, R1 is a hydrocarbon group containing no aliphatic unsaturation; m1 is 0-500; R21 and R22 are each a hydrocarbon group having a terminal double bond; a is 2-4; n21 and n22 are each an integer of 1 or higher; R23 is H, a saturated hydrocarbon group, or acyl; R31 is H or alkyl; R32 is an organic group or a direct bond; b is 2-4; l3 is an integer of 2 or higher; and Z31 is a substituent containing C or N. Monomeric or oligomeric ray materials are copolymerized by hydrosilylation to obtain the objective electrolyte.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-154254

(P2000-154254A)

(43) 公開日 平成12年6月6日(2000.6.6)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
C 0 8 G 77/46		C 0 8 G 77/46	4 J 0 0 2
C 0 8 L 83/04		C 0 8 L 83/04	4 J 0 3 5
83/12		83/12	5 H 0 2 9
H 0 1 M 10/40		H 0 1 M 10/40	B

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願平10-331521

(22) 出願日 平成10年11月20日(1998. 11. 20)

(71) 出願人 000005980

三菱製紙株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号

(71) 出願人 000230331

日本ユニカー株式会社

東京都千代田区大手町2丁目6番1号

(72) 発明者 高岡 和千代

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号 三

菱製紙株式会社内

(74) 代理人 100106596

弁理士 河備 健二

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム2次電池用ゲル状電解質

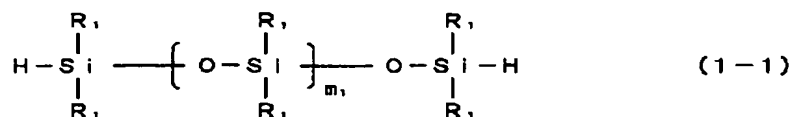
(57) 【要約】

【課題】 リチウム2次電池に適した新規なゲル状電解質の提供。

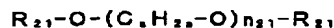
【解決手段】 両末端にSi-H基を有する特定のポリシロキサン化合物と特定のポリアルキレンオキサイド化合物を交互に重合して得られる高分子化合物、これらポリシロキサン化合物とポリアルキレンオキサイド化合物にさらに特定の多官能性化合物を反応させて得られる架橋構造体、又は三つ以上のSi-H基を有するポリシロキサン化合物と特定のポリアルキレンオキサイド化合物にさらに特定の多官能性化合物を反応させて得られる架橋構造体、或いはさらにはこれら高分子化合物や架橋構造体に特定の変性シリコーンを組み合わせたものを、少なくとも含有することを特徴とするリチウム2次電池用ゲル状電解質により提供。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 両末端にSi-H基を有する下記の一般式(1-1)のポリシロキサン化合物と、一般式(2-1)のポリアルキレンオキサイド化合物とを交互に重合

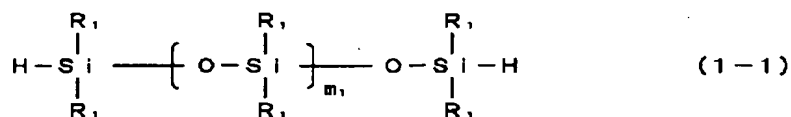


(式中、 R_1 は互いに独立して脂肪族不飽和を含まない一価の炭化水素基を示し、 m_1 は0から500までの整

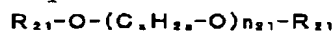


(式中、 $R_{2,1}$ は末端二重結合を有する一価の炭化水素基を示し、 a は2から4の整数を示し、 $n_{2,1}$ は1以上の整数を示す。)

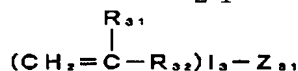
【請求項2】 両末端にSi-H基を有する下記の一般式(1-1)のポリシロキサン化合物と、一般式(2-



(式中、 R_1 は互いに独立して脂肪族不飽和を含まない一価の炭化水素基を示し、 m_1 は0から500までの整

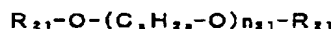


(式中、 $R_{2,1}$ は末端二重結合を有する一価の炭化水素基を示し、 a は2から4の整数を示し、 $n_{2,1}$ は1以上

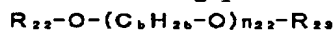


(式中、 $R_{3,1}$ は水素原子或いはアルキル基を示し、 $R_{3,2}$ は二価の有機基又は直接接合を示す。 l_3 は2以上の整数であり、 $Z_{3,1}$ は炭素または窒素を含む置換基であって l_3 と同じ数の価数を持つ基である。)

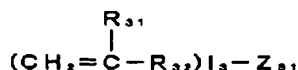
【請求項3】 三つ以上のSi-H基を有するポリシロキサンと、下記の一般式(2-1)又は(2-2)のポ



(式中、 $R_{2,1}$ は末端二重結合を有する一価の炭化水素基を示し、 a は2から4の整数を示し、 $n_{2,1}$ は1以上



(式中、 $R_{2,2}$ は末端二重結合を有する一価の炭化水素基を示し、 $R_{2,3}$ は水素原子、一価の飽和炭化水素基またはアシル基を示し、 b は2から4の整数を示し、 n



(式中、 $R_{3,1}$ は水素原子或いはアルキル基を示し、 $R_{3,2}$ は二価の有機基又は直接接合を示す。 l_3 は2以上の整数であり、 $Z_{3,1}$ は炭素または窒素を含む置換基であって l_3 と同じ数の価数を持つ基である。)

【請求項4】 請求項1に記載の高分子化合物と、40℃における粘度が10000cP以下である変性シリコ

ンとを、少なくとも含有することを特徴とするリチウム2次電池用ゲル状電解質。

【化1】

数を示す。)

【化2】

(2-1)

1)のポリアルキレンオキサイド化合物と、一般式(3-1)の多官能性化合物とを反応させて得られる架橋構造体を、少なくとも含有することを特徴とするリチウム2次電池用ゲル状電解質。

【化3】

数を示す。)

【化4】

(2-1)

の整数を示す。)

【化5】

(3-1)

リアルキレンオキサイド化合物と、一般式(3-1)の多官能性化合物とを反応させて得られる架橋構造体を、少なくとも含有することを特徴とするリチウム2次電池用ゲル状電解質。

【化6】

(2-1)

の整数を示す。)

【化7】

(2-2)

$n_{2,2}$ は1以上の整数を示す。)

【化8】

(3-1)

ンとを、少なくとも含有することを特徴とするリチウム2次電池用ゲル状電解質。

【請求項5】 請求項2に記載の架橋構造体と、40℃における粘度が10000cP以下である変性シリコンとを、少なくとも含有することを特徴とするリチウム2次電池用ゲル状電解質。

【請求項6】 請求項3に記載の架橋構造体と、40℃における粘度が10000cP以下である変性シリコンとを、少なくとも含有することを特徴とするリチウム2次電池用ゲル状電解質。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、新規なリチウム2次電池用ゲル状電解質、さらに詳しくは電気伝導性に優れた新規なリチウム2次電池用ゲル状電解質に関する。

【0002】

【従来の技術】リチウム2次電池は、理論エネルギー密度が高く、ポータブル電子機器電源を始め、電気自動車、電力貯蔵用電源等その応用範囲が広い。従来のリチウム2次電池に用いられている電解質は、リチウムの高い反応性のためにイオン伝導度の高い水溶液系が使えないことから、リチウム塩を非水溶液中に溶解させた有機電解液が用いられていた。しかし有機電解質では、液状であるため、電池が破損したり、過充電時の発熱などにより気化し、常に爆発の危険が伴い、そのために十分な安全策を講じる必要があり、それがまた電池のコストを上昇させる原因や使い勝手の悪さになっていた。

【0003】これに対し、最近では高分子電解質やゲル電解質などが提案されている。これらは、比較的高いイオン伝導性、広い電位窓、良好な薄膜形成性、柔軟性、軽量性、弾性、透明性等を備えた優れた特徴を持っている。2次電池では、多くの電極活物質が作動中のその体積を変化させているので、高分子電解質の柔軟性や弾性的特性は特に重要である。また、電極材料の脱離による、繰り返し使用時における電池容量の低下や、正負極材料の短絡防止能もあると言われている。

【0004】このような高分子電解質として、Advanced Materials, 10, 439 (1998) では、多種の電解質が提案されている。ここでは、ポリエチレンオキサイドや、ポリエチレンオキサイドとポリシランとの複合物、ポリエチレンオキサイドとポリフォスファゼンとの複合物や、ポリエチレンオキサイドを構造単位に持ちエポキシ基やイソシアネート基、更にはシロキサン構造を有する架橋構造のポリマーなどが紹介されている。特にポリシロキサン構造との複合物は、低温特性が優れていることから、注目される高分子電解

質である。

【0005】ポリシロキサンを構造単位として有する高分子電解質は、ポリエチレンオキサイド系化合物との複合物として、J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed., 22, 659 (1984)、Solid State Ionics, 15, 233 (1985)、特開昭63-136409号公報、特公平8-21389号公報、特開昭8-78053号公報などに記載されているが、化合物自身の安定性に問題があったり、電極材料の脱離を抑え、薄層化が可能となる架橋構造体を得られなかったり、十分なイオン伝導性を得られないことなどが問題となり、未だ実用化には至っていない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、従来のポリシロキサンを構造単位として有する高分子電解質のもつ問題点を解消し、リチウム2次電池に適した新規なゲル状電解質を提供することにある。

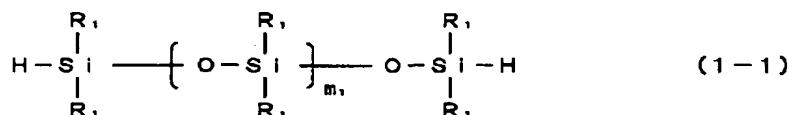
【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、両末端にSi-H基を有する特定のポリシロキサン化合物と特定のポリアルキレンオキサイド化合物を交互に重合して得られる高分子化合物や、これらポリシロキサン化合物とポリアルキレンオキサイド化合物にさらに特定の多官能性化合物を反応させて得られる架橋構造体や、三つ以上のSi-H基を有するポリシロキサン化合物と特定のポリアルキレンオキサイド化合物にさらに特定の多官能性化合物を反応させて得られる架橋構造体や、さらにはこれら高分子化合物や架橋構造体に特定の変性シリコンを組み合わせたものが、リチウム2次電池に適したゲル状電解質として使用できることを見出した。本発明は、これらの知見に基づいて完成に至ったものである。

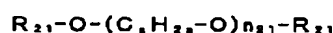
【0008】すなわち、本発明によれば、両末端にSi-H基を有する下記的一般式(1-1)のポリシロキサン化合物と、一般式(2-1)のポリアルキレンオキサイド化合物とを交互に重合させて得られる高分子化合物を、少なくとも含有することを特徴とするリチウム2次電池用ゲル状電解質が提供される。

【0009】

【化9】



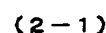
(式中、R₁は互いに独立して脂肪族不飽和を含まない一価の炭化水素基を示し、m₁は0から500までの整数を示す。)



(式中、R₂₁は末端二重結合を有する一価の炭化水素

【0010】

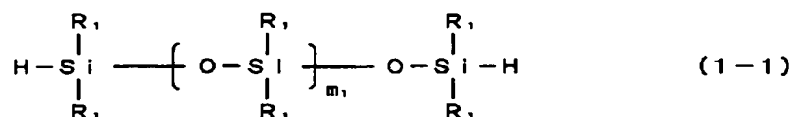
【化10】



基を示し、aは2から4の整数を示し、n₂₁は1以上

の整数を示す。)

【0011】また、本発明によれば、両末端にSi-H基を有する下記の一般式(1-1)のポリシロキサン化合物と、一般式(2-1)のポリアルキレンオキサイド化合物と、一般式(3-1)の多官能性化合物とを反応



(式中、R₁は互いに独立して脂肪族不飽和を含まない一価の炭化水素基を示し、m₁は0から500までの整数を示す。)



(式中、R₂₁は末端二重結合を有する一価の炭化水素基を示し、aは2から4の整数を示し、n₂₁は1以上の整数を示す。)



(式中、R₃₁は水素原子或いはアルキル基を示し、R₃₂は二価の有機基又は直接接合を示す。l₃は2以上の整数であり、Z₃₁は炭素または窒素を含む置換基であってl₃と同じ数の価数を持つ基である。)

【0015】さらに、本発明によれば、三つ以上のSi-H基を有するポリシロキサンと、下記の一般式(2-



(式中、R₂₁は末端二重結合を有する一価の炭化水素基を示し、aは2から4の整数を示し、n₂₁は1以上の整数を示す。)



(式中、R₂₂は末端二重結合を有する一価の炭化水素基を示し、R₂₃は水素原子、一価の飽和炭化水素基またはアシル基を示し、bは2から4の整数を示し、n



(式中、R₃₁は水素原子或いはアルキル基を示し、R₃₂は二価の有機基又は直接接合を示す。l₃は2以上の整数であり、Z₃₁は炭素または窒素を含む置換基であってl₃と同じ数の価数を持つ基である。)

【0019】さらにまた、本発明によれば、上記の高分子化合物、或いは上記いずれかの架橋構造体と、40℃における粘度が1000cP以下である変性シリコンとを、少なくとも含有することを特徴とするリチウム2次電池用ゲル状電解質が提供される。

【0020】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。本発明の高分子化合物又は架橋構造体は、電解質をゲル化させるために高次の架橋構造体或いは高分子量構造体を形成しうる材料であって、高分子固体電解質と

させて得られる架橋構造体を、少なくとも含有することを特徴とするリチウム2次電池用ゲル状電解質が提供される。

【0012】

【化11】

【0013】

【化12】

【0014】

【化13】

1)又は(2-2)のポリアルキレンオキサイド化合物と、一般式(3-1)の多官能性化合物とを反応させて得られる架橋構造体を、少なくとも含有することを特徴とするリチウム2次電池用ゲル状電解質が提供される。

【0016】

【化14】

(2-1)

【0017】

【化15】

(2-2)

22は1以上の整数を示す。)

【0018】

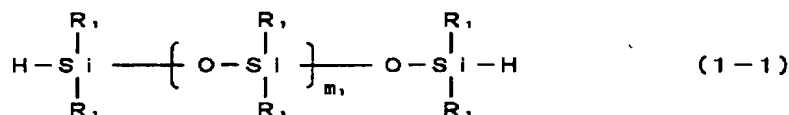
【化16】

(3-1)

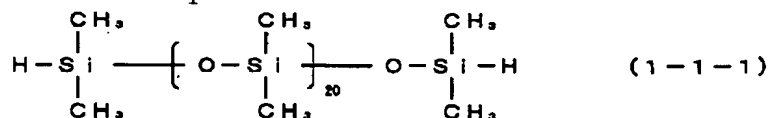
もなり得る。そしてこれらの物質は、何れもモノマー或いはオリゴマーの状態にある原料をヒドロシリル化反応によって重合させて作製される。ヒドロシリル化反応とは、アリル、ビニル等のアルケニル基を有する化合物とSi-H基を有するポリシロキサン化合物とが反応する付加反応であって、その触媒としては、白金、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム等の化合物が知られている。しかし、本発明では、迅速に反応が進行し、反応が完了するための高い活性を有すること、反応生成物と2次反応を起こさないこと、電池特性に影響を与えないこと等の条件が必要であることから、特に白金化合物が有用である。白金化合物の例としては、塩化白金酸、白金の単体、アルミナ、シリカ、カーボンブラック等の担体に固体白金を担持させたもの、

白金-ビニルシロキサン錯体、白金-フォスフィン錯体、白金-フォスファイト錯体、白金アルコラート触媒等が挙げられる。ヒドロシリル化反応の際、白金触媒は、通常0.0001重量%から0.1重量%程度添加される。また、この反応は、反応速度の温度依存性が大きいことから、加熱をして反応を促進させることができる。これは、ヒドロシリル化反応の大きな利点であって、反応物を適度な粘性で混合し、成形した後加熱すれば、一気に所望の形状のゲル状物が得られる。また、この時、水などのほかの副生成物や、反応直後の体積変動がほとんどなく、電池用のゲル化方法としては優れた手法である。

【0021】本発明の一つ態様としては、ヒドロシリル



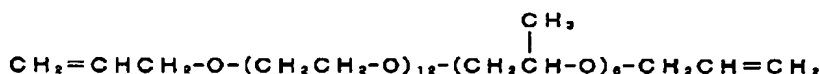
式中、 R_1 は互いに独立して脂肪族不飽和を含まない一価の炭化水素基を示す。 m_1 は0から500までの整数であって、好ましくは2から100までの整数、更に好ましくは5から30程度の整数である。かかるポリシロキサン化合物としては、具体的には、 R_1 がメチル基、



【0024】次に、エチレングリコールなどのジアルコール体にエチレンオキサイド等をエポキシ基の開環反応にて連鎖重合させると、両末端に水酸基を有するポリアルキレングリコールが得られる。例えば、このように得られたポリアルキレングリコールの両末端の水酸基をビニルオキシ基、アリルオキシ基、或いは2-メチルアリルオキシ基等に置換し、両末端にアルキレン基を有する次の一般式(2-1)で示されるポリアルキレンオキサ



式中、 R_{21} は末端二重結合を有する一価の炭化水素基を示し、 a は2から4の整数を示し、 n_{21} は1以上の整数を示す。この場合、 R_{21} の具体例としては、 $CH_2=CHCH_2-$ 、 $CH_2=CHCH_2CH_2-$ 、 $CH_2=CH-$ 、 $CH_2=C(CH_3)CH_2-$ 、 $CH_2=CH_6H_4-$ 等であり、好ましくは $CH_2=CHCH_2-$ (2-1-1)



【0027】このように作製した一般式(1-1)のポリシロキサン化合物と、一般式(2-1)のポリアルキレンオキサイド化合物は、ヒドロシリル化反応によって、触媒のもと、加熱されて重合される。重合は、反応相手が見いだされなくなるまで続き、本発明の目的化

化反応を利用して、ポリシロキサン構造とポリアルキレンオキサイド構造が交互に入り込み、高分子である化合物が得られる。このような構造物の合成方法としては、例えば、まず、ジメチルジクロロシランとジメチルクロロシランの加水分解や、ジメトキシジメチルシランとジメトキシメチルシランの加水分解により、両末端にSi-H基を有する次の一般式(1-1)で示されるポリシロキサン化合物を得る。この時、Si-H基を有する単量体の仕込量を変えることによって、ポリシロキサン化合物の分子量を変えることができる。

【0022】

【化17】

m_1 が20である、次の式(1-1-1)で示される化合物がある。

【0023】

【化18】

イド化合物を得る。この際、ポリエチレンオキサイドのようにオキシエチレンユニット単独でもよいが、オキシエチレン基、メチルオキシエチレン基、エチルオキシエチレン基などのユニットを、ランダム或いはブロック状に重合し、これをポリアルキレンオキサイド化合物として用いることもできる。

【0025】

【化19】

一である。また、 n_{21} の好ましい範囲としては、4から20程度である。かかるポリアルキレンオキサイド化合物としては、具体的には、式(2-1-1)で示される化合物がある。

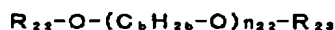
【0026】

【化20】

物(1)が得られる。上記ポリシロキサン化合物とポリアルキレンオキサイド化合物は、Si-H基を1とすると、アルケニル基が0.5から2程度、好ましくは0.8から1.2程度となる比率で混合させる。この時、ポリアルキレンオキサイド化合物が過剰であれば、両末端

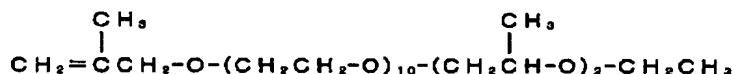
にアルケニル基が残り、逆にポリシロキサン化合物が過剰であれば、両末端にSi-H基が残存する。そして、得られる目的化合物(1)の平均分子量は、反応物の仕込み濃度などに依存する。

【0028】また、ポリアルキレンオキサイド部の片末端をアルコキシ変性したもの(後述の一般式(2-2)で示される化合物)を加えると、これが最終重合端となり、これによってその平均分子量をコントロールできる。このようにして得られた目的化合物(1)は、ポリシロキサン構造とポリアルキレンオキサイド構造を交互に持ち、その繰返し構造数は、2から100程度、好ましくは4から80程度である。かかるポリアルキレンオキサイド部の片末端をアルコキシ変性した化合物の製

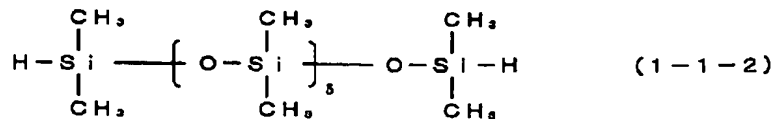


式中、 R_{22} は末端二重結合を有する炭化水素基を示し、 R_{23} は水素原子、一価の飽和炭化水素基またはアシル基を示し、 b は2から4の整数を示し、 n_{22} は1以上の整数を示す。この場合、 R_{22} の具体例としては、 $CH_2=CHCH_2-$ 、 $CH_2=CHCH_2CH_2-$ 、 $CH_2=CH-$ 、 $CH_2=C(CH_3)CH_2-$ 、 $CH_2=CH_6H_4-$ 等があり、好ましくは $CH_2=CHCH_2-$ や $CH_2=C(CH_3)CH_2-$ である。 n_{22} の好ましい範囲としては、4から20程度である。

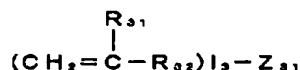
(2-2-1)



【0031】次に、本発明の別の態様としては、両末端にSi-H基を有する一般式(1-1)のポリシロキサン化合物に、両末端にアルキレン基を有する一般式(2-1)のポリアルキレンオキサイド化合物と、架橋構造を形成するための多官能性化合物(後述の一般式(3-1)で示される多官能性化合物)を混合し、ヒドロシリル化反応によって得られる架橋構造体は、本発明の目的化合物(2)である。この時、式(1-1)の化合物、式(2-1)の化合物、及び式(3-1)の化合物は、式(1-1)の化合物のSi-H基を1とすると、式



【0033】目的化合物(2)を作製するのに使用される多官能性化合物は、次の一般式(3-1)で示されるが、この多官能性化合物は、三つ以上の不飽和炭化水素基を有し、式(1-1)の化合物のSi-H基、或いは式(1-1)の化合物と式(2-1)の化合物との反応



式中、 R_{31} は水素原子或いはメチル基、エチル基など

造方法としては、例えば、メタノール、エタノール、ブタノールなどのアルコールにエチレンオキサイド等のエポキシ基を有する化合物を、開環重合によって重合させて、一方の末端に水酸基を有するポリアルキレンオキサイドを得る。このように得られた次の一般式(2-2)で示される化合物は、ポリアルキレンオキサイドの一方の末端にある水酸基をビニルオキシ基、アリルオキシ基、或いは2-メチルアリルオキシ基等に置換し、一方にアルケニル基を有し、片末端がアルコキシ変性されたポリアルキレンオキサイド化合物である。

【0029】

【化21】

(2-2)

R_{23} における一価の飽和炭化水素基の例としては、メチル基、エチル基等の炭素数1から18のアルキル基等が挙げられる。 R_{23} の好ましい例としては、水素原子、メチル基、エチル基、ブチル基、またはアシル基である。かかる片末端がアルコキシ変性されたポリアルキレンオキサイド化合物としては、具体的には、次の式(2-2-1)で示される化合物がある。

【0030】

【化22】

(2-1)の化合物のアルケニル基が0.1から1.9程度、式(3-1)の化合物のアルケニル基が0.01から1.9程度となる比率で反応させる。目的化合物(2)を作製する場合、式(1-1)のポリシロキサン化合物としては、 m_1 が好ましくは0から50以下の整数、更に好ましくは1から20以下の整数であるものが望ましい。これに該当する化合物としては、具体的には、次の式(1-1-2)で示される化合物がある。

【0032】

【化23】

物のSi-H基と、前記と同様なヒドロシリル化反応を起こし、架橋構造体を形成する。

【0034】

【化24】

(3-1)

のアルキル基を示し、好ましくは水素原子或いはメチル

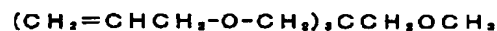
基である。R₃₂は二価有機基又は直接結合を示し、二価の有機基の例としては、メチレン基、エチレン基、フェニレン基等がある。l₃は2以上の整数であり、好ましくは3または4である。Z₃₁は炭素または窒素を含む置換基であり、l₃と同じ価数を持つ基である。この多官能性化合物に該当するものとしては、具体的には、以下に示す式(3-1-1)、式(3-1-2)、式(3-1-3)、式(3-1-4)、式(3-1-5)、式(3-1-6)、式(3-1-7)、式(3-1-8)、式(3-1-9)、式(3-1-10)、式(3-1-2)

(3-1-11)、或いは式(3-1-12)の化合物等がある。

[0035]

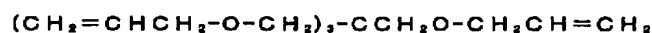
[化25]

(3-1-1)



[0036]

[化26]



[0037]

[化27]

(3-1-3)



[0038]

[化28]

(3-1-4)



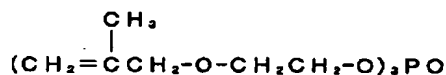
[0039]

[0040]

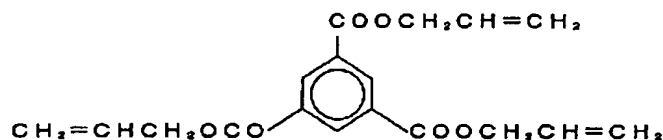
[化29]

[化30]

(3-1-5)



(3-1-6)

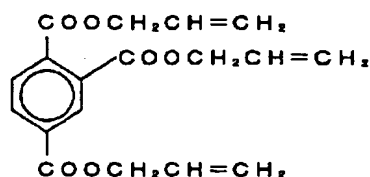


(3-1-8)

[0041]

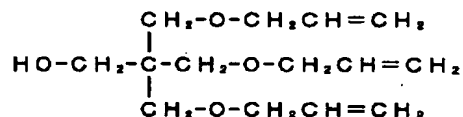
[化31]

(3-1-7)



[0042]

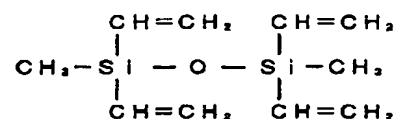
[化32]



[0043]

[化33]

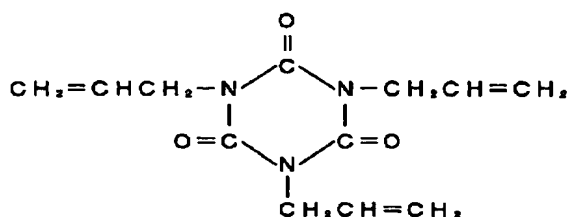
(3-1-9)



[0044]

[化34]

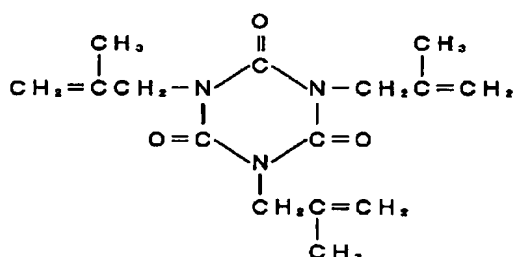
(3-1-10)



【0045】

【化35】

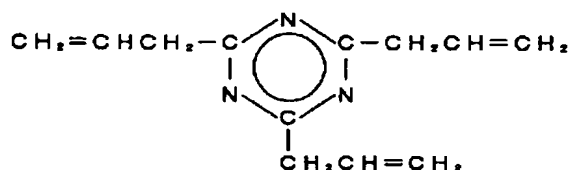
(3-1-11)



【0046】

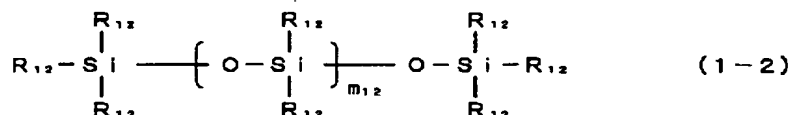
【化36】

(3-1-12)



式中、 R_{21} は互いに独立して脂肪族不飽和を含まない一価の炭化水素基または水素原子を示すが、分子中の R_{12} の3つ以上は水素原子であり、50個以下が好ましく、更に好ましくは3から10程度である。 m_{12} は0から500の整数を示す。 m_{12} の好ましい範囲は2か

(1-2-1)



【0047】 目的化合物(2)を得る場合、一般式(1-1)のポリシロキサン化合物、一般式(2-1)のポリアルキレンオキサイド化合物、更には一般式(3-1)の多官能性化合物は、分子量の関係などから、各化合物間の相溶性が著しく悪くなる場合がある。この場合は、予め一般式(1-1)の化合物の過剰な状態で一般式(2-1)の化合物をヒドロシリル化反応によって反応させて、適度の分子量を持つ前駆体を作製し、これに一般式(3-1)の多官能性化合物を作用させて、架橋構造体を得ることもできる。具体的には、一般式(1-1)の化合物のSi-H基を1とすると、一般式(2-1)の化合物のアルケニル基を0.1から1.99程度になる比率で反応させて前駆体を作製し、更に一般式(3-1)の多官能性化合物のアルケニル基を0.01から1.9程度になる比率で反応させて得る。

【0048】 次に、本発明のさらに別の態様としては、三つ以上のSi-H基を有するポリシロキサンと、一般式(2-1)又は式(2-2)のポリアルキレンオキサイド化合物と、一般式(3-1)の多官能性化合物とを反応して得られる架橋構造体は、本発明の目的化合物(3)である。三つ以上のSi-H基を有するポリシロキサンとしては、下記に示す一般式(1-2)で示される直鎖状ポリシロキサン、一般式(1-3)で示される環状ポリシロキサン、或いは一般式(1-4)で示されるラダー状ポリシロキサンなどがある。

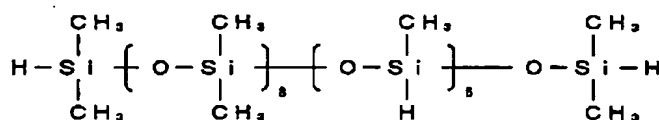
【0049】

【化37】

ら100程度であって、更に好ましくは5から30程度である。なお、これに該当する化合物としては、具体的には、次の式(1-2-1)の化合物がある。

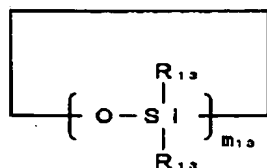
【0050】

【化38】



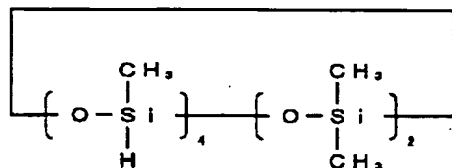
【0051】

【化39】



(1-3)

式中、 R_{13} は水素原子または互いに独立して脂肪族不飽和を含まない一価の炭化水素基を示し、分子中の R_{13} の3から8個は水素原子である。 m_{13} は3から8の整数を示す。なお、これに該当する化合物としては、



(1-3-1)

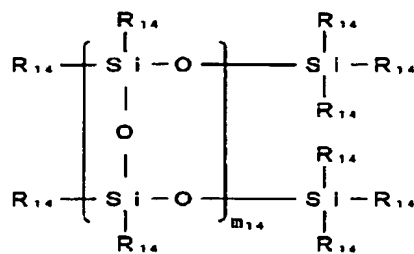
具体的には、次の式(1-3-1)の化合物がある。

【0052】

【化40】

【0053】

【化41】



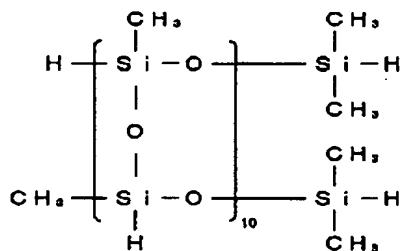
(1-4)

式中、 R_{14} は水素原子または互いに独立して脂肪族不飽和を含まない一価の炭化水素基を示し、分子中の R_{14} の3つ以上は水素原子であり、好ましくは50個以下である。 m_{14} は1から50までの整数であって、好ましくは2から30程度、更に好ましくは4から20程

度である。なお、これに該当する化合物としては、具体的には、次の式(1-4-1)の化合物がある。

【0054】

【化42】



(1-4-1)

【0055】本発明の目的化合物(3)は、このような3つ以上の Si-H 基を有するポリシロキサンの Si-H 基を1とすると、一般式(2-1)の化合物のアルケニル基が0.1から0.99程度になる比率、或いは一般式(2-2)の化合物のアルケニル基が0.1から0.9程度となる比率で、更に一般式(3-1)の化合物のアルケニル基が0.01から0.8程度となる比率で反応させることによって得られる。また、別の方法としては、目的化合物(2)を得る時と同様に、予め3つ以上の Si-H 基を有するポリシロキサンと、一般式(2-1)の化合物や一般式(2-1)の化合物をこのような比率で反応させて、前駆体を得、続いて一般式(3-1)の化合物と反応させて得ることもできる。

【0056】前述した目的化合物(1)～(3)のいずれかと、変性シリコーンとを含有するゲル状電解質も本発明の一態様である。ここでいう変性シリコーンとは、アルコキシ変性シリコーン、アルコール変性シリコーン、カルボキシ変性シリコーン、エポキシ変性シリコーン、アミノ変性シリコーン等の変性シリコーンや、ペンダント状、直鎖状、片末端変性、両末端変性のポリエー

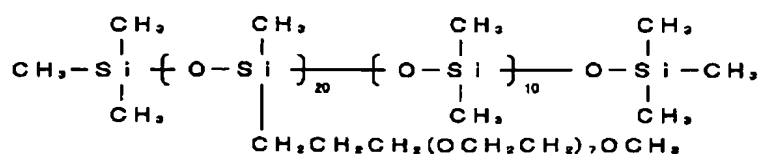
テル変性シリコーンやポリエステル変性シリコーンなどを意味する。これらの粘性は、40℃で10000cP以下であるが、好ましくは2000cP以下、更に好ましくは1000cP以下である。目的化合物(1)～(3)のいずれかと、これら変性シリコーンとを混合する場合には、その比率として、目的化合物を1とすると、変性シリコーンが0.01から100重量比程度、好ましくは0.1から10重量比程度で混合され、使用される。

【0057】用いられる変性シリコーンとしては、特にポリエーテル変性シリコーンが好ましく、より好ましくはペンダント状に変性したものである。好ましい変性シリコーンとしては、具体的には、次の式(4-1)や式(4-2)で示されるものが挙げられる。この式(4-1)の変性シリコーンの粘度は、回転粘度計である(株)東京計器製B型粘度計(ローター番号2、回転数60rpm)で測定したところ、40℃で173cPであった。

【0058】

【化43】

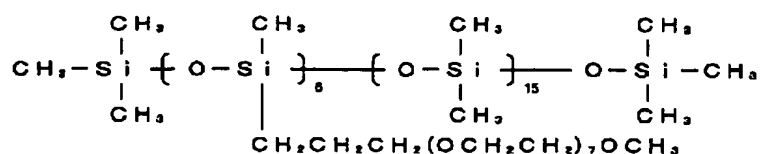
(4-1)



【0059】

【化44】

(4-2)



【0060】本発明は、リチウム2次電池の電解質に関するものである。前述した高分子量構造体或いは架橋構造体と、リチウム2次電池が良好に作動するための各種周知の任意材料を組合せた上で使用する。まず、電解質として作動するには、支持電解質が必要である。支持電解質としては、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}$ 、 LiBPh_4 （ここでPhはフェニル基を示す）等のリチウム塩が使用できる。また、リチウム塩を溶解させるための溶剤も使用できる。使用できる溶剤としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等のカルボン結合を有するエステル系化合物、テトラヒドロフラン、1,2-ジメトキシエタン、1,2-エトキシエタン、1,3-ジオキサン等のエーテル系化合物等を単独で或いは混合して使用することができる。さらに、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、テトラプロピレングリコールジメチルエーテル等のポリアルキレンオキサイド化合物、ポリアルキレンオキサイドを側鎖に有する変性ポリジメチルシロキサン、ポリアルキレンオキサイドを構造単位に持つ変性ポリアクリレート、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデン、ポリアルキレンオキサイドを構造単位に持つ変性ポリフォスファゼン等のイオン導電性ポリマーも混合できる。

【0061】リチウム2次電池用の高分子電解質或いはゲル電解質として使用するためには、正負電極材料間に、予め、少なくとも架橋構造体或いは高分子量構造体の前駆体と、支持電解質としてのリチウム塩を挟み、ヒドロシリル化反応によってこれをゲル化させる方法や、予めゲル化させておき、その後に各電極材料を張り合わせる方法がある。この時、ゲルの強度を保つために、不織布シートや多孔質フィルムなどを使用することもできる。不織布シートとしては、まず電解質の保持性が優れており、さらには作製される高分子化合物或いはゲル電解質のイオン伝導性に対し低抵抗性であり、かつ電解質の保持性に優れたものが使用できる。不織布の製造方法

としては、湿式あるいは乾式のいずれも用いることができ、その目付量は、 100 g/m^2 以下で、好ましくは $5\sim 50\text{ g/m}^2$ である。使用される繊維材としては、ポリエステル、ポリプロピレン、ポリエチレン、テフロン（登録商標）などであるが、特にこれらに限定される訳ではない。多孔質フィルムとしては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン等のフィルムを一軸延伸等に多孔質化したフィルムなどが用いられる。重量としては、 5 g/m^2 から 30 g/m^2 程度のものが利用される。

【0062】リチウム2次電池に用いられる正極材料とは、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、スピネル型 LiMn_2O_4 、アモルファス状 V_2O_5 、 $\beta\text{-MnO}_2$ と Li_2MnO_3 の混合物、スピネル超格子構造の $\text{Li}_4/3\text{Mn}_5/3\text{O}_4$ 、2,5-ジメルカプト-3,4-チアジアゾール等の有機ジスルフィド化合物などを正極活物質として、これを粉末状にして、アセチレンブラックなどの導電剤、有機高分子化合物からなる増粘剤等を加えたものである。正極材料は、正極集電体であるアルミニウム上に塗布され多孔質として用いられる。

【0063】負極材料とは、金属リチウム、リチウム・アルミニウム合金、 $\text{Li}\cdot\text{Pb}\cdot\text{Cd}\cdot\text{In}$ 合金や、リチウム・黒鉛化合物、リチウム・難黒鉛化炭素化合物、リチウム・非晶質錫複合酸化物、非晶質コバルト置換窒化リチウムなどの負極活物質を、金属の場合はニッケル板などにメッキして、他の場合は正極材料と同様に粉末状にし、アセチレンブラックなどの導電剤、有機高分子からなる増粘剤等を加えたものである。後者のようにペースト状の場合は、銅などの集電板上に塗布され、多孔質として用いられる。

【0064】

【実施例】以下、実施例により更に本発明を詳細に説明するが、本発明の主旨を越えない限り、これらに限定されるものではない。

【0065】実施例1

次の各材料を混合した。

式(1-1-1)の化合物

160重量部

式(2-1-1)の化合物

97重量部

プロピレンカーボネイト 100重量部
過塩素酸リチウム 36重量部
0.3%白金触媒 2.5重量部
これを目付量15g/m²で厚み30μmの不織布に含
浸し、90℃で1時間加熱して、厚み32μmのゲル状
電解質(1)を得た。このゲル状電解質(1)の貯蔵弾
性率は、 8.5×10^3 Pa、電気伝導性は、 6.5×10^{-4} S/cmであった。一方、市販のリチウム2次

式(1-1-2)の化合物	67.3重量部
式(2-1-1)の化合物	84.1重量部
式(3-1-1)の化合物	13.7重量部
エチレンカーボネイト	40重量部
プロピレンカーボネイト	60重量部
トリフルオロメタンスルホン酸リチウム	39.8重量部
0.3%白金触媒	1.2重量部

これを目付量15g/m²で厚み30μmの不織布に含
浸し、90℃で1時間加熱して、厚み32μmのゲル状
電解質(2)を得た。このゲル状電解質(2)の貯蔵弾
性率は、 0.9×10^5 Pa、電気伝導性は、 8.0×10^{-4} S/cmであった。一方、市販のリチウム2次
電池より正極層と負極層を取り出し、金属アルミニウ
ム、正極層、ゲル状電解質(2)、負極層、及び金属銅

式(1-1-2)の化合物	67.3重量部
式(2-1-1)の化合物	84.1重量部
0.3%白金触媒	1.4重量部

次ぎに、上記前駆体(3)と次の各化合物を混合した。

前駆体(3)	151.4重量部
式(3-1-1)の化合物	13.7重量部
エチレンカーボネイト	40重量部
プロピレンカーボネイト	60重量部
トリフルオロメタンスルホン酸リチウム	39.8重量部
0.3%白金触媒	1.2重量部

これを目付量15g/m²で厚み30μmの不織布に含
浸し、90℃で1時間加熱して、厚み32μmのゲル状
電解質(3)を得た。このゲル状電解質(3)の貯蔵弾
性率は、 1.5×10^5 Pa、電気伝導性は、 7.5×10^{-4} S/cmであった。一方、市販のリチウム2次
電池より正極層と負極層を取り出し、金属アルミニウ
ム、正極層、ゲル状電解質(3)、負極層、及び金属銅

式(1-2-1)の化合物	43.5重量部
式(2-1-1)の化合物	50.2重量部
式(2-2-2)の化合物	72.6重量部
式(3-1-6)の化合物	21.2重量部
エチレンカーボネイト	50重量部
ジメトキシエタン	50重量部
過塩素酸リチウム	28重量部
0.3%白金触媒	2.5重量部

これを目付量15g/m²で厚み30μmの不織布に含
浸し、90℃で1時間加熱して、厚み32μmのゲル状
電解質(4)を得た。このゲル状電解質(4)の貯蔵弾

電池より正極層と負極層を取り出し、金属アルミニウ
ム、正極層、ゲル状電解質(1)、負極層、及び金属銅
を積層して、リチウム2次電池を作製した。この電池を
0.1mAの電流値で充放電を行ったところ、その容量
は、1.8mAh/cm²であった。

【0066】実施例2

次の各材料を混合した。

を積層して、リチウム2次電池を作製した。この電池を
0.1mAの電流値で充放電を行ったところ、その容量
は、1.8mAh/cm²であった。

【0067】実施例3

次の各材料を混合し、100℃に30分加熱して前駆体
(3)を作製した。

を積層して、リチウム2次電池を作製した。この電池を
0.1mAの電流値で充放電を行ったところ、その容量
は、1.9mAh/cm²であった。

【0068】実施例4

次の各材料を混合し、100℃に30分加熱して前駆体
(4)を作製した。

性率は、 1.4×10^5 Pa、電気伝導性は、 6.0×10^{-4} S/cmであった。一方、市販のリチウム2次
電池より正極層と負極層を取り出し、金属アルミニウ

ム、正極層、ゲル状電解質（４）、負極層、及び金属銅を積層して、リチウム２次電池を作製した。この電池を０．１ｍＡの電流値で充放電を行ったところ、その容量

式（１－１－１）の化合物

式（２－１－１）の化合物

式（４－１）の化合物

トリフルオロメタンスルホン酸リチウム

０．３％白金触媒

これを平面上に展開して、９０℃で１時間加熱して、厚み４０μｍのゲル状電解質（５）を得た。このゲル状電解質（５）の貯蔵弾性率は、 4.5×10^5 Pa、電気伝導性は、 7.0×10^{-4} S/cmであった。一方、市販のリチウム２次電池より正極層と負極層を取り出し、金属アルミニウム、正極層、ゲル状電解質（５）、

前駆体（３）

式（３－１－６）の化合物

式（４－１）の化合物

プロピレンカーボネイト

過塩素酸リチウム

０．３％白金触媒

これを平面上に展開して、９０℃で１時間加熱して、厚み４０μｍのゲル状電解質（６）を得た。このゲル状電解質（６）の貯蔵弾性率は、 9.5×10^5 Pa、電気伝導性は、 7.0×10^{-4} S/cmであった。一方、市販のリチウム２次電池より正極層と負極層を取り出し、金属アルミニウム、正極層、ゲル状電解質（６）、

式（１－２－１）の化合物

式（２－１－１）の化合物

式（２－２－１）の化合物

式（３－１－１）の化合物

式（４－１）の化合物

エチレンカーボネイト

プロピレンカーボネイト

トリフルオロメタンスルホン酸リチウム

０．３％白金触媒

これを平面上に展開して、９０℃で１時間加熱して、厚み４０μｍのゲル状電解質（７）を得た。このゲル状電解質（７）の貯蔵弾性率は、 6.5×10^5 Pa、電気伝導性は、 5.0×10^{-4} S/cmであった。一方、市販のリチウム２次電池より正極層と負極層を取り出し、金属アルミニウム、正極層、ゲル状電解質（７）、負極層、及び金属銅を積層して、リチウム２次電池を作製した。この電池を０．１ｍＡの電流値で充放電を行ったところ、その容量は、 1.8mAh/cm^2 であった。

【００７２】比較例

ポリメチルヒドロジェンシロキサン（平均分子量３０００）６０重量部、ポリエチレングリコールモノアリルエーテル３５１重量部、及びテトラエチレングレコールジアリルエーテル１３．７重量部をトルエン４００

は、 2.0mAh/cm^2 であった。

【００６９】実施例５

次の各材料を混合した。

１６０ 重量部

９７ 重量部

１００ 重量部

３５重量部

２．５重量部

負極層、及び金属銅を積層して、リチウム２次電池を作製した。この電池を０．１ｍＡの電流値で充放電を行ったところ、その容量は、 1.8mAh/cm^2 であった。

【００７０】実施例６

次の各材料を混合した。

１４９．６重量部

１７．４重量部

６０重量部

４０重量部

２７重量部

０．８重量部

負極層、及び金属銅を積層して、リチウム２次電池を作製した。この電池を０．１ｍＡの電流値で充放電を行ったところ、その容量は、 1.7mAh/cm^2 であった。

【００７１】実施例７

次の各材料を混合した。

４３．５重量部

５０．２重量部

７２．６重量部

２７重量部

６０重量部

２０重量部

２０重量部

４４重量部

１．５重量部

０重量部に溶解させ、触媒として塩化白金酸のイソプロピルアルコール溶液（ $3.8 \times 10^{-3} \text{mol/l}$ ）８０重量部を加え、５０℃で４８時間加熱した。次にトルエンを減圧乾燥で取り除き反応生成物を得た。一方、１０重量％過塩素酸リチウムのテトラヒドロフラン溶液を作製し、４０重量部を先に作製した反応生成物に加え、膨潤するのを待ち、次にテトラヒドロフランを除去して、その電気伝導性を測定した。その結果、室温で、 9×10^{-4} S/cmの値を得た。

【００７３】

【発明の効果】以上説明したとおり、本発明により得られた、両末端にSi-H基を有する特定のポリシロキサン化合物と特定のポリアルキレンオキサイド化合物を交互に重合して得られる高分子化合物や、これらポリシロキサン化合物とポリアルキレンオキサイド化合物にさら

に特定の多官能性化合物を反応させて得られる架橋構造体や、三つ以上のSi-H基を有するポリシロキサン化合物と特定のポリアルキレンオキサイド化合物にさらに特定の多官能性化合物を反応させて得られる架橋構造体

や、さらにはこれら高分子化合物や架橋構造体に特定の変性シリコーンを組み合わせたものは、電気伝導度の向上したリチウム2次電池に適するゲル状電解質として使用できた。

フロントページの続き

(72)発明者 池上 幸史郎
東京都千代田区丸の内3丁目4番2号 三菱製紙株式会社内
(72)発明者 兵頭 建二
東京都千代田区丸の内3丁目4番2号 三菱製紙株式会社内
(72)発明者 日野 賢一
東京都千代田区大手町二丁目6番1号 日本ユニカー株式会社内

(72)発明者 鹿野 直樹
東京都千代田区大手町二丁目6番1号 日本ユニカー株式会社内
(72)発明者 安藤 英治
東京都千代田区大手町二丁目6番1号 日本ユニカー株式会社内

Fターム(参考) 4J002 CP03X CP18W GQ00
4J035 BA01 BA02 BA11 BA12 CA02K
CA02U CA021 CA22M CA222
GA08 GB05 GB08 LA03 LB20
5H029 AJ06 AK02 AK03 AK16 AK18
AL01 AL02 AL06 AL07 AL12
AM00 AM07 AM16 EJ12 HJ02